

537,260

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

31 MAY 2005

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 juillet 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/060855 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 235/10
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003475
- (22) Date de dépôt international :
25 novembre 2003 (25.11.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
02/15115 2 décembre 2002 (02.12.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];
Avenue Ramboz, Boîte postale 33, F-69192 Saint-Fons
(FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BOUR-
GEOIS, Damien [FR/FR]; 63, rue de la Part Dieu, F-69003
Lyon (FR). GALLAND, Jean-Christophe [FR/FR]; 145,
cours du Docteur Long, F-69003 Lyon (FR). DIDILLON,
Blaise [FR/FR]; 11, impasse des Glycines, F-69340
Francheville (FR). MARION, Philippe [FR/FR]; 140,
route du Buye, F-69390 Vernaison (FR).
- (74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Centre de
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-
trielle, 58, rue des Frères Perret, F-69190 Saint-Fons (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING NITRILE COMPOUNDS FROM ETHYLENICALLY-UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHYLENIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the hydrocyanation of ethylenically-unsaturated organic compounds into compounds comprising at least one nitrile function. More specifically, the invention relates to a method for the hydrocyanation of a hydrocarbon compound comprising at least one ethylenic unsaturation by means of a reaction in a liquid medium with hydrogen cyanide in the presence of a catalyst comprising a metallic element which is selected from transition metals and an organophosphorus ligand. The invention is characterised in that the organophosphorus ligand is a monodentate organophosphorus compound. The invention is particularly suitable for the synthesis of adiponitrile from butadiene.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile. La présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré est un composé organophosphoré monodentate. La présente invention est notamment utile pour la synthèse de l'adiponitrile à partir du butadiène.

WO 2004/060855 A1

**PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A
INSATURATION ETHYLENIQUE**

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènes nitriles comme les pentène nitriles.

Le brevet français n° 1 599 761 décrit un procédé de préparation de nitriles par addition d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison éthylénique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'une phosphite de triaryle. Cette réaction peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de préférence d'un hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en œuvre est un complexe organique de nickel, contenant des ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les phosphites, les arsénites ou les antimonites.

La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée dans ledit brevet.

Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un composé d'un métal de transition, notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

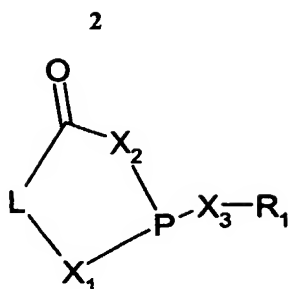
Les phosphines sulfonées décrites dans ce brevet sont des triarylphosphines sulfonées et plus particulièrement des triphénylphosphines sulfonées.

Ce procédé permet une hydrocyanation correcte, notamment du butadiène et des pentène nitriles, une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation et par conséquent évite au maximum le rejet d'effluents ou de déchets contenant les métaux utilisés comme catalyseur.

Toutefois, des recherches sont conduites pour trouver de nouveaux systèmes catalytiques plus performants tant en activité catalytique qu'en stabilité.

Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de ligands qui permet d'obtenir avec les métaux de transition des systèmes catalytiques présentant une activité améliorée par rapport aux systèmes connus.

A cet effet, la présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré répond à la formule générale (I) ci-dessous :



dans laquelle :

- X1, X2 identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou le radical divalent NR2, dans lequel R2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonylé,
- X3 représente une liaison covalente, un atome d'oxygène ou le radical divalent NR2, dans lequel R2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonylé,
- le radical R1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non,
- L représente un radical divalent alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical divalent aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non.

Dans un mode de réalisation préféré, X1 et X2 sont différents et représentent indifféremment un atome d'oxygène ou un radical divalent NR2.

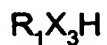
De préférence, les liaisons du radical divalent sont en position ortho dans le cas d'un radical aromatique ou portées par le même carbone ou deux carbones en position alpha l'un par rapport à l'autre dans le cas d'un radical alkyle acyclique ou cyclique.

Par ailleurs, X3 représente l'oxygène dans un mode de réalisation préféré de l'invention.

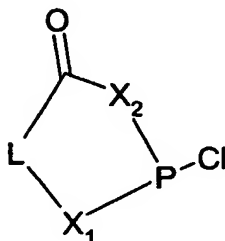
En outre, L représente avantageusement :

- * un dérivé de la salicylamide, éventuellement fonctionnalisé au niveau du noyau aromatique, et/ou par formation de l'amide secondaire aliphatique ou aromatique, comme par exemple la salicylanilide ou le naphthol AS,
- * un dérivé de l'acide anthranilique, substitué au niveau du noyau aromatique, et/ou par formation de l'amine secondaire aliphatique ou aromatique, comme par exemple l'acide N-phényl anthranilique ou l'acide N-méthyl anthranilique,
- * un acide alpha aminé, plus préférentiellement un dérivé d'acide aminé naturel où l'atome d'azote est monosubstitué par un groupement aliphatique, aromatique, arylsulfonyl ou carbonylé.

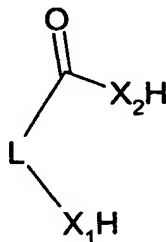
Ces composés peuvent être obtenus par action, en présence d'une base, d'un composé A de formule (II) suivante :



avec un dérivé halogénophosphoré, plus particulièrement, chlorophosphoré approprié de formule (III) suivante :

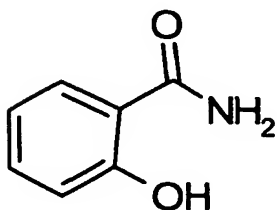


Le dérivé halogénophosphoré peut être obtenu par action de PCl₃ sur un composé de formule (IV) suivante :

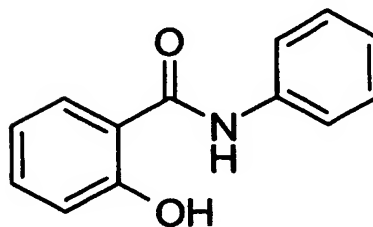


De telles structures de formule (IV) préférentielles peuvent correspondre aux composés ci-dessous :

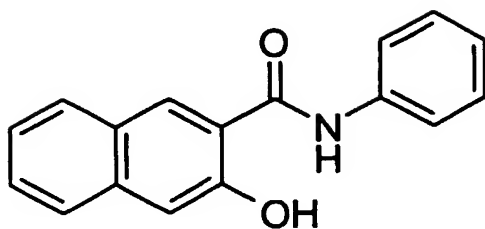
salicylamide



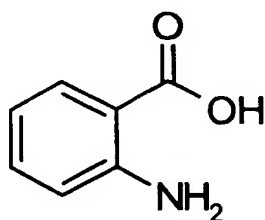
salicylanilide



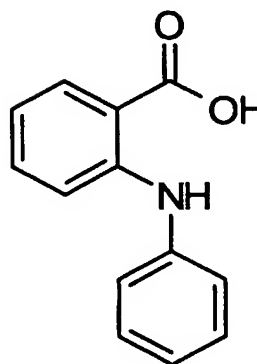
Naphtol AS



acide anthranilique

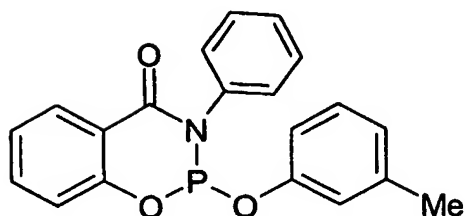
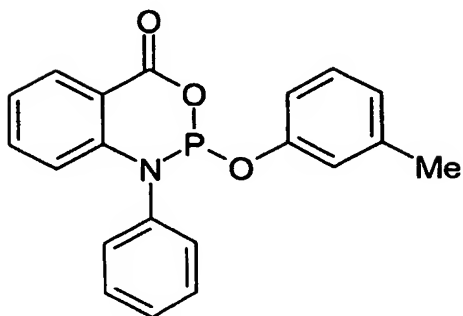
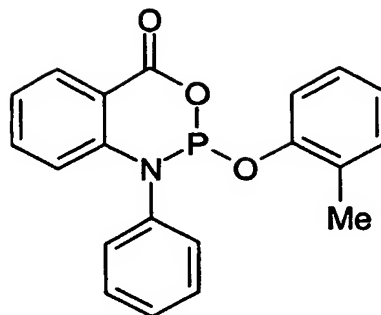
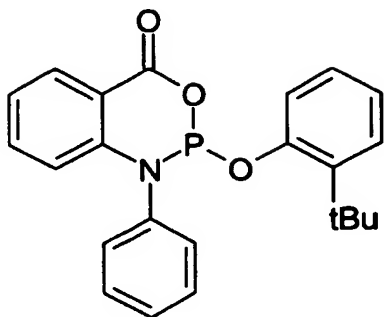


acide N-phényl anthranilique

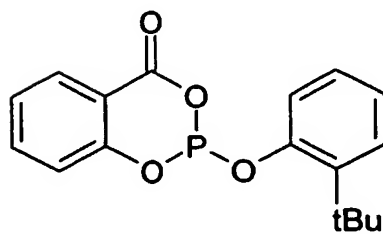
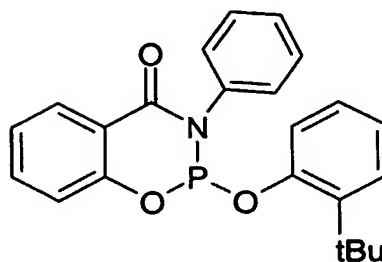
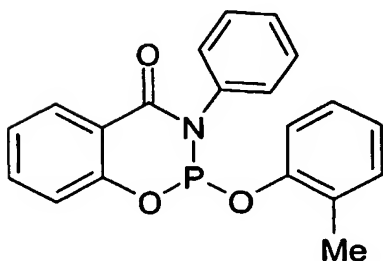


Les composés de formule (I) peuvent être obtenus par d'autres procédés notamment quand X3 représente une liaison covalente.

- 5 A titre d'exemples de composés de formule générale I, on peut citer les composés listés ci-dessous (dans les formules suivantes, le symbole Me signifie le radical méthyle, le symbole tBu le radical tertio-butyle) :



5



10

Selon une caractéristique préférée de l'invention, l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure. Parmi ces métaux, le nickel est le métal préféré.

15

Selon l'invention, le catalyseur correspond, avantageusement, à la formule générale (V):



Dans laquelle:

M est un métal de transition

- 5 L_t représente le ligand organophosphoré de formule (I) t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses)

La préparation des complexes organométalliques comprenant les composés de formule (I) peut être effectuée en mettant en contact une solution d'un composé du métal choisi avec une solution d'un composé de formule (I).

- 10 Le composé du métal peut être dissout dans un solvant.

Le métal peut se trouver dans le composé mis en œuvre, soit au degré d'oxydation qu'il aura dans le complexe organométallique, soit à un degré d'oxydation supérieur.

- 15 A titre d'exemple, on peut indiquer que dans les complexes organométalliques de l'invention, le rhodium est au degré d'oxydation (I), le ruthénium au degré d'oxydation (II), le platine au degré d'oxydation (0), le palladium au degré d'oxydation (0), l'osmium au degré d'oxydation (II), l'iridium au degré d'oxydation (I), le nickel au degré d'oxydation (0).

Si lors de la préparation du complexe organométallique, le métal est mis en œuvre à un degré d'oxydation plus élevé, il pourra être réduit in situ.

- 20 Les complexes organométalliques comprenant les composés de formule (I) peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrocyanation d'oléfines ou l'hydrocyanation de composés insaturés comprenant par exemple une fonction nitrile.

Comme métal de transition, les composés des métaux de transition, plus particulièrement les composés du nickel, du palladium du fer ou du cuivre sont de préférence utilisés.

Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel.

- 25 On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel (appelé également $Ni(cod)_2$) et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis (triphenyl phosphine) nickel zéro.

- 30 - les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

- 35 Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer

comme exemples non limitatifs les borohydrures comme le BH_4Na , le BH_4K , la poudre de Zn, le magnésium ou l'hydrogène.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

5 Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique plus particulièrement mis en œuvre dans le présent procédé sont les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation
10 éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

Les pentènenitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-
15 nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentènenitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2-butène-3-nitrile et de méthyl-2-butène-2-nitrile.
20

Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au composé de formule (I) seul ou dissout dans un solvant, la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système
25 catalytique "in situ" par simple addition composé de formule (I) et du composé du métal de transition dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation avant ou après l'addition du composé à hydrocyner.

La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à
30 hydrocyner ou isomériser comprise entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

La quantité de composé de formule (I) utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500 et de préférence de 2 à 100.

35 Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte. Le solvant peut être un solvant du catalyseur qui est miscible

à la phase comprenant le composé à hydrocyanner à la température d'hydrocyanation. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C. Elle peut être réalisée en milieu monophasique ou biphasique.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que le composé à hydrocyanner, les composés de formule (I), le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés, par exemple, par distillation.

Un perfectionnement au procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique selon la présente invention concerne notamment l'hydrocyanation desdits composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène et consiste à utiliser un système catalytique conforme à la présente invention avec un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

Les composés à insaturation éthylénique qui peuvent être mis en œuvre dans ce perfectionnement sont de manière générale ceux qui ont été cités pour le procédé de base. Cependant il est plus particulièrement avantageux de l'appliquer à la réaction d'hydrocyanation en dinitriles des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, notamment aux pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.

Ces pentènenitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

5 Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

10 Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, halogénoalkylacétates, perhalogénoalkylacétates, carboxylates et
15 phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluorométhylacétate
20 d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprasiu, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, l'isopropylate de titane.
25

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux le triphénylborane et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

30 Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

Comme pour la mise en œuvre du procédé de base de l'invention, la solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son
35 introduction dans la zone de réaction, ou in-situ par exemple par addition au milieu réactionnel des différents composants du système catalytique..

Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins un composé de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-butène-2 nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

Il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins un composé de formule (I) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 60°C à 180°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être soit déjà présent dans le milieu soit préparé selon les modes de préparation déjà décrits ci-dessus.

Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être celui de l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

Toutefois, la préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les étapes de formation des nitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en œuvre avec un système

catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en nitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de l'invention, l'étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles étant mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Dans les exemples les abréviations utilisées ont les significations indiquées ci-dessous.

cod : 1,5-cyclooctadiène.

eq : équivalent.

3PN : 3-pentènenitrile.

4PN : 4-pentènenitrile.

3+4PN : 3PN + 4PN.

TT (Y) : taux de transformation du produit à hydrocyaner Y correspondant au rapport du nombre de moles transformées de Y sur le nombre de moles initiales de Y.

Linéarité (L) : rapport du nombre de moles d'adiponitrile (AdN) formées au nombre de moles de dinitriles formées (somme des moles de AdN, éthylsuccinique dinitrile (ESN) et méthylglutaronitrile (MGN)).

CPG : chromatographie phase gazeuse.

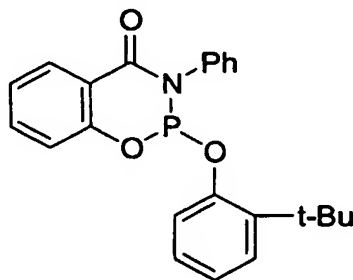
ml : millilitre.

mol : mole.

mmol : millimole.

Ph : phényle.

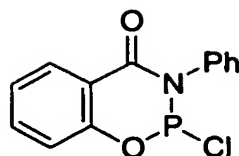
Exemple 1 : Synthèse d'un ligand A de formule suivante



Pour la préparation du ligand A, on utilise comme matières premières l'ortho t-butyl phénol et une phosphochloridite dont le procédé de préparation est décrit dans un article de Sabirova, R.A. ;

Nesterov, L.V. ; Arbuzov, A.E. publié dans *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, 37, 732-4 et de formule suivante :

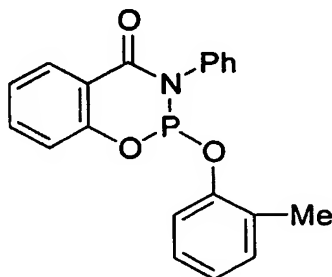
12



Le mode opératoire de préparation du ligand **A** est le suivant :

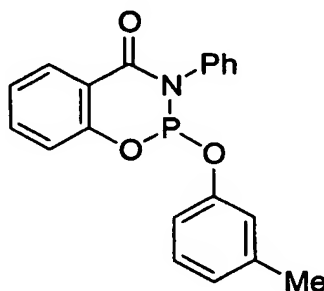
Sous argon, dans un ballon de 100 ml sont dissous 1.1 g de la phosphorochloridite de formule ci-dessus dans 5 ml de tétrahydrofurane anhydre et 10 ml de toluène anhydre. La solution est agitée à -10°C. Une solution de 600 mg d'ortho t-butyl phénol et de 0.85 ml de triéthylamine dans 2 ml de tétrahydrofurane anhydre est chargée dans l'ampoule de coulée et introduite goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à -10°C : un précipité blanc se forme. La suspension est agitée vigoureusement 18h à 25°C puis filtrée sous argon sur un lit d'alumine basique. Après rinçage au toluène, le filtrat est concentré sous pression réduite pour conduire à 1.25 g de produit brut sous forme d'une huile translucide épaisse. L'analyse RMN confirme l'identité du produit obtenu correspondant à la formule ci-dessus.

Exemple 2 : Synthèse d'un ligand **B** de formule suivante



Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand **A**, en utilisant de l'ortho crésol : 1.67 g de la phosphochloridite et 0.65 g d'ortho crésol conduisent dans ces conditions à 1.27 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

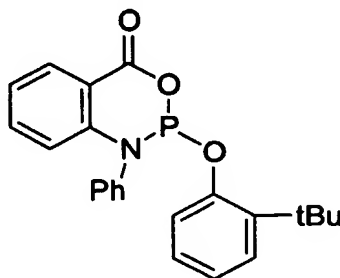
Exemple 3 : Synthèse d'un ligand **C** de formule suivante



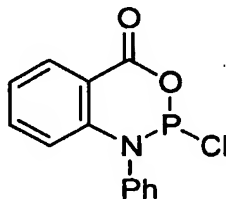
Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand A, en utilisant du meta crésol : 1.67 g de la phosphochloridite et 0.65 g de meta crésol conduisent dans ces conditions à 1.57 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

5

Exemple 4 : Synthèse d'un ligand D de formule suivante



- 10 Ce ligand est obtenu par réaction de l'ortho t-butyl phénol avec une phosphorochloridite de formule suivante :



- 15 Cette phosphorochloridite est préparée selon le mode opératoire suivant :

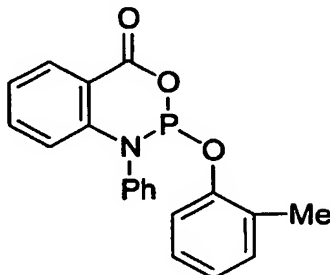
Sous argon, dans un ballon de 100 ml, on ajoute 15 ml de PCl_3 à 10.7 g d'acide *N*-phényl anthranilique, puis 20 ml de toluène anhydre. L'épaisse suspension ainsi obtenue est agitée pendant 1h à 25°C, puis amenée progressivement à 60°C, et finalement au reflux pendant 3h. La solution ainsi obtenue est refroidie à température ambiante, filtrée sous atmosphère inerte et concentrée sous pression réduite. On obtient un solide rouge qui est purifié par trituration dans du pentane puis filtration sous atmosphère inerte. On récupère 12.5 g d'un solide rouge de pureté environ 85%.

Le mode opératoire de préparation du ligand D est le suivant :

- 25 Sous argon, dans un ballon de 100 ml sont dissous 1.1 g de la phosphorochloridite de formule ci-dessus dans 5 ml de tétrahydrofurane anhydre et 10 ml de toluène anhydre. La solution est agitée à -10°C. Une solution de 600 mg d'ortho t-butyl phénol et de 0.85 ml de triéthylamine dans 2 ml de tétrahydrofurane anhydre est chargée dans l'ampoule de coulée et introduite goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à -10°C : la solution initialement rouge se décolore, et un précipité
- 30 jaune se forme. La suspension est agitée vigoureusement 18h à 25°C puis filtrée sous argon sur un lit d'alumine basique. Après rinçage au toluène, le filtrat est concentré sous pression réduite

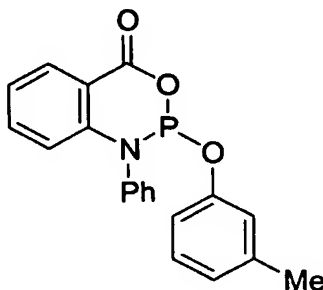
pour conduire à 1.3 g de produit brut sous forme d'une huile translucide épaisse. L'analyse RMN confirme l'identité du produit obtenu correspondant à la formule ci-dessus.

Exemple 5 : Synthèse d'un ligand E de formule suivante



Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand D, en utilisant de l'ortho crésol : 1.67 g de la phosphochloridite et 0.65 g d'ortho crésol conduisent dans ces conditions à 1.56 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

Exemple 6 : Synthèse d'un ligand F de formule suivante



Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que le ligand D, en utilisant du meta crésol : 1.67 g de la phosphochloridite et 0.65 g de meta crésol conduisent dans ces conditions à 1.57 g du produit correspondant à la formule ci-dessus.

Exemple 7: Hydrocyanation du 3-pentènenitrile (3PN) en adiponitrile (AdN).

Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement

- le ligand (2,5 eq),
- 1.21 g (15 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre,
- 138 mg (0,5 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)₂ et
- 68 mg (0,5 mmol ; 1 eq) de chlorure de zinc(II).

Le mélange est porté, sous agitation, à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est refroidi à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

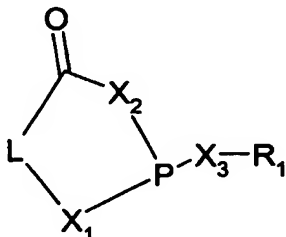
5

Dans ces conditions, on obtient les résultats suivants :

<i>Ligand</i>	<i>TT(3PN)</i>	<i>Linéarité</i>
A	36%	44%
B	12%	34%
C	24%	74%
D	32%	53%
E	10%	72%
F	8%	69%

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré répond à la formule générale (I) ci-dessous :



dans laquelle :

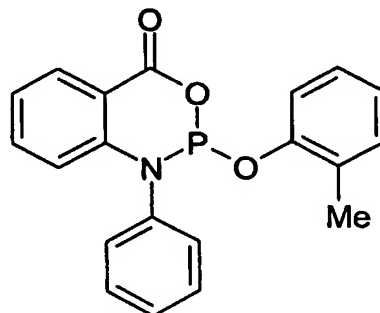
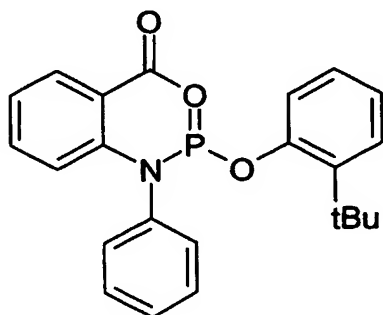
- X₁, X₂ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou le radical divalent NR₂, dans lequel R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonyle,
- X₃ représente une liaison covalente, un atome d'oxygène ou le radical divalent NR₂, dans lequel R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, sulfonyle, cycloalkyle ou carbonyle,
- le radical R₁ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non,
- L représente un radical divalent alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical divalent aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes et un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X₁ et X₂ sont différents et représentent indifféremment un atome d'oxygène ou un radical divalent NR₂.

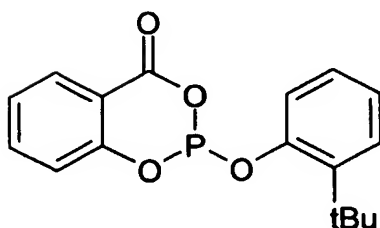
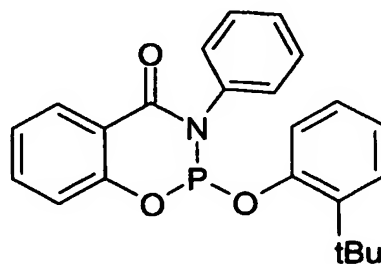
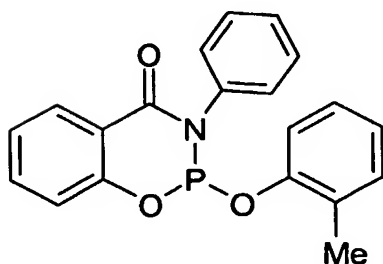
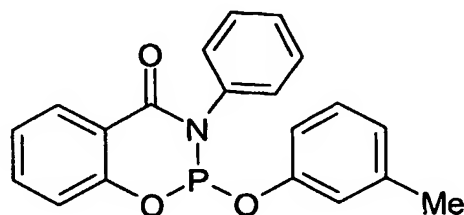
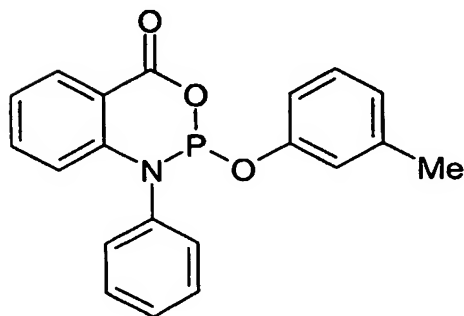
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que X₃ représente un atome d'oxygène.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que L représente un radical divalent aromatique ou cyclique dont les liaisons sont en position ortho ou un radical alkyle dont les liaisons sont portés par le même carbone.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés de formule générale (I) sont choisis dans le groupe comprenant les composés de formules suivantes :



10



15

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu monophasique.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur correspond à la formule générale (V):



Dans laquelle:

M est un métal de transition.

L_t représente le ligand organophosphoré de formule (I)

t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses).

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant du catalyseur miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition sont ceux du nickel et sont choisis dans le groupe comprenant :

les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [(Ni(CN)_4)]$, le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le

bis(cyclooctadiène-1,5) nickel et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis(triphénylphosphine) nickel zéro ;

les composés du nickel comme les carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique sont choisis parmi les dioléfiniques comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfiniques comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par mole de composé organique à hydrocyaner ou isomériser entre 10^{-4} et 1 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre et en ce que la quantité de composés de formule (I) ou formule (II) utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes d'hydrocyanation en dinitriles de composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins un composé de formule (I) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les composés nitriles à insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique comprenant les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les pentènenitriles linéaires contiennent des quantités d'autres composés choisis dans le groupe comprenant le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène.
17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi les sels choisis dans le groupe des halogénures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, halogénoalkylacétates, perhalogénoalkylacétates, carboxylates et phosphates.
19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le

trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluorométhylacétate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges, les composés organométalliques.

20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentènenitriles, du méthyl-2-butène-3-nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène, en opérant en présence d'un catalyseur comportant au moins un composé de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation est mis en œuvre seul ou en mélange avec du méthyl-2-butène-2-nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.

24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que l'isomérisation en pentène-nitriles du méthyl-2-butène-3-nitrile est réalisée en présence d'au moins un composé d'un métal de transition, d'au moins un composé organophosphoré de formule (I) .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international Application No

PCT/F/03475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C235/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02) page 7 -page 11; claims 1-17 ---	1
A	WO 95/30680 A (DSM NV ;KAMER PAULUS CLEMENS JOZEF (NL); KRANENBURG MIRKO (NL); LE) 16 November 1995 (1995-11-16) page 2, line 28 - line 31; claims 1,14; figures 1-4 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2004

Date of mailing of the international search report

26/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FI/03475

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 40, no. 9, 4 May 2001 (2001-05-04), pages 1696-1698, XP001009251</p> <p>ISSN: 0570-0833</p> <p>the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>WO 01/21580 A (DU PONT)</p> <p>29 March 2001 (2001-03-29)</p> <p>claims 1-20</p> <p>---</p>	1
E	<p>DE 101 40 083 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH)</p> <p>27 February 2003 (2003-02-27)</p> <p>page 8, line 50; claims 1-8,12</p> <p>---</p>	1
A	<p>FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND)</p> <p>12 August 1977 (1977-08-12)</p> <p>cited in the application</p> <p>claim 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 03/03475

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1201675	A	02-05-2002	DE 10053272 A1 AT 258183 T DE 50101350 D1 EP 1201675 A1 JP 2002193987 A US 2002111487 A1	08-05-2002 15-02-2004 26-02-2004 02-05-2002 10-07-2002 15-08-2002
WO 9530680	A	16-11-1995	BE 1008343 A3 AU 2375395 A CA 2189569 A1 CN 1151745 A EP 0758338 A1 JP 9512817 T WO 9530680 A1 US 5817848 A	02-04-1996 29-11-1995 16-11-1995 11-06-1997 19-02-1997 22-12-1997 16-11-1995 06-10-1998
WO 0121580	A	29-03-2001	BR 0014567 A CA 2384328 A1 CN 1374942 T EP 1214290 A1 JP 2003509487 T WO 0121580 A1 US 2003023110 A1	18-06-2002 29-03-2001 16-10-2002 19-06-2002 11-03-2003 29-03-2001 30-01-2003
DE 10140083	A	27-02-2003	DE 10140083 A1 WO 03016320 A1	27-02-2003 27-02-2003
FR 2338253	A	12-08-1977	FR 2338253 A1 BE 850301 A1 BR 7700171 A CA 1082736 A1 DE 2700904 A1 ES 454971 A1 GB 1542824 A IT 1083151 B JP 1170710 C JP 52116418 A JP 57061270 B NL 7700262 A ,B, SU 677650 A3 US 4087452 A	12-08-1977 12-07-1977 06-09-1977 29-07-1980 14-07-1977 01-12-1978 28-03-1979 21-05-1985 17-10-1983 29-09-1977 23-12-1982 15-07-1977 30-07-1979 02-05-1978

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PC 03/03475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C235/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 mai 2002 (2002-05-02) page 7 -page 11; revendications 1-17 ---	1
A	WO 95/30680 A (DSM NV ;KAMER PAULUS CLEMENS JOZEF (NL); KRANENBURG MIRKO (NL); LE) 16 novembre 1995 (1995-11-16) page 2, ligne 28 - ligne 31; revendications 1,14; figures 1-4 --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rufet, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR03/03475

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 40, no. 9, 4 mai 2001 (2001-05-04), pages 1696-1698, XP001009251</p> <p>ISSN: 0570-0833</p> <p>le document en entier</p> <p>----</p>	1
A	<p>WO 01/21580 A (DU PONT)</p> <p>29 mars 2001 (2001-03-29)</p> <p>revendications 1-20</p> <p>----</p>	1
E	<p>DE 101 40 083 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH)</p> <p>27 février 2003 (2003-02-27)</p> <p>page 8, ligne 50; revendications 1-8,12</p> <p>----</p>	1
A	<p>FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND)</p> <p>12 août 1977 (1977-08-12)</p> <p>cité dans la demande</p> <p>revendication 1</p> <p>-----</p>	1

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-4,6-24 toutes partiellement

Les revendications 1-4,6-24 présentes ont trait à une très grande variété de procédés. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces procédés revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux procédés ayant un ligand organophosphoré selon la formule générale (I) de la revendication 1 dans laquelle:

X3 ne représente pas une liaison covalente et L représente un radical divalent aromatique.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
FR 03/03475

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☒ Les revendications n^{os} 1-4,6-24 toutes partiellement se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210

3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1201675	A	02-05-2002	DE 10053272 A1	08-05-2002
			AT 258183 T	15-02-2004
			DE 50101350 D1	26-02-2004
			EP 1201675 A1	02-05-2002
			JP 2002193987 A	10-07-2002
			US 2002111487 A1	15-08-2002
WO 9530680	A	16-11-1995	BE 1008343 A3	02-04-1996
			AU 2375395 A	29-11-1995
			CA 2189569 A1	16-11-1995
			CN 1151745 A	11-06-1997
			EP 0758338 A1	19-02-1997
			JP 9512817 T	22-12-1997
			WO 9530680 A1	16-11-1995
			US 5817848 A	06-10-1998
WO 0121580	A	29-03-2001	BR 0014567 A	18-06-2002
			CA 2384328 A1	29-03-2001
			CN 1374942 T	16-10-2002
			EP 1214290 A1	19-06-2002
			JP 2003509487 T	11-03-2003
			WO 0121580 A1	29-03-2001
			US 2003023110 A1	30-01-2003
DE 10140083	A	27-02-2003	DE 10140083 A1	27-02-2003
			WO 03016320 A1	27-02-2003
FR 2338253	A	12-08-1977	FR 2338253 A1	12-08-1977
			BE 850301 A1	12-07-1977
			BR 7700171 A	06-09-1977
			CA 1082736 A1	29-07-1980
			DE 2700904 A1	14-07-1977
			ES 454971 A1	01-12-1978
			GB 1542824 A	28-03-1979
			IT 1083151 B	21-05-1985
			JP 1170710 C	17-10-1983
			JP 52116418 A	29-09-1977
			JP 57061270 B	23-12-1982
			NL 7700262 A ,B,	15-07-1977
			SU 677650 A3	30-07-1979
			US 4087452 A	02-05-1978